



TITLE:

# Studies on Sodium-containing Transition Metal Phosphates for Sodium-ion Batteries( Abstract\_要 旨 )

AUTHOR(S):

Nose, Masafumi

---

CITATION:

Nose, Masafumi. Studies on Sodium-containing Transition Metal Phosphates for Sodium-ion Batteries. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19739>

RIGHT:

許諾条件により本文は2016-10-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	野瀬 雅文
論文題目	Studies on Sodium-containing Transition Metal Phosphates for Sodium-ion Batteries（ナトリウムイオン電池用ナトリウム含有遷移金属リン酸塩に関する研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、ナトリウムイオン電池の正極材料として、種々のナトリウム含有遷移金属リン酸塩を合成し、その電極特性および反応機構について、実験および計算的手法により研究した成果をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。</p> <p>序論では、これまでに研究されているナトリウムイオン電池の正極材料を俯瞰し、高電位で動作可能な正極材料がなかったこと、および、その理由について説明している。また、リチウムイオン電池の正極材料で実用化されているリン酸塩材料をナトリウムイオン電池に応用する背景などをまとめ、本研究の目的と異議を述べている。</p> <p>第1章では、コバルトリン酸塩系化合物である <math>\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7</math> を合成し、その電極特性を検討している。この電極は4 V以上の電位領域で、ナトリウムイオンの挿入脱離挙動を示すことから、難黒鉛性炭素負極を用いることにより、4 V級のナトリウムイオン電池が構築できることを明らかにしている。また、充放電速度を変えることにより、本電極のレート特性を検討した結果、高速な充放電反応を達成することができ、この電極を用いたナトリウムイオン電池は高い出力特性を有する可能性があることを示している。</p> <p>第2章では、第1章で合成したコバルトリン酸塩系化合物のナトリウムイオンの脱離機構について、第一原理計算により明確にしている。第1章では、本化合物に含まれている4個のナトリウムイオン全てを脱離することはできないことを実験で示したが、この理由について計算を用いて示している。本化合物の構造から、単位格子中には4種類のナトリウムイオンサイトがあり、それぞれが脱離したときの全エネルギー計算を行い、それぞれのサイトからナトリウムイオンが脱離するときの電位を計算している。その結果、二つのナトリウムイオンサイトは電位が比較的低く、脱離しやすいことを明確にしている。一方、残りの二つのサイトにあるナトリウムイオンが脱離するためには、5 V近傍の高電位にする必要があり、これらのナトリウムイオンは脱離しにくいことを明らかにしている。また、最も高電位なサイトは遷移金属ではなく酸素が酸化還元に関わるため、高電位だけではなく反応機構も異なることが脱離しにくい理由であることを示した。これにより、全てのナトリウムイオンが脱離することが難しいことを明らかにし、本化合物では理論放電容量を達成できないことを明確にしている。</p> <p>第3章では、コバルトリン酸塩系化合物からニッケルリン酸塩系化合物に変えたときに、どのような電極特性を示すかを検討している。遷移金属をコバルトからニッケルに変えることにより、電極電位の向上をはかることができ、その結果、ナトリウムイオン電池の作動電圧を上げることが期待される。リチウムイオン電池では類似のニッケル化合物では充放電反応が報告された例はない。ニッケルリン酸塩系化合物を合成し、構造を調べた結果、コバルトリン酸塩系化合物と同じ構造を有することが明らかとなった。また、その正極特性を調べた結果、充放電電位はコバルトリン酸塩系化合物よりも高くなり、予測された結果と良い一致を示した。その一方で、放電容量は理論容量の40%程度しか得られないことも分かった。このことは、コバルトリン酸塩系化合物と同様、脱離しにくいナトリウムイオンサイトが含まれていることを示唆し、今後、そのようなナトリウムイオンをいかにして脱離させるかが課題であることも明確にした。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	野瀬 雅文
<p>第4章では、コバルトリン酸塩系化合物のコバルトにニッケルとマンガンを固溶させ、ほかの遷移金属が固溶したときに、電極特性にどのような影響があるかを調べている。また、充電過程における X 線吸収端微細構造を調べることにより、充放電時の電位決定反応について明確にしている。ニッケルとマンガンを固溶させることにより、放電容量はコバルトリン酸塩系化合物の容量よりも向上することを明らかにし、また、作動電位も高くなることを明確にしている。さらに、ニッケルとマンガンの価数変化も生じることがわかり、作動電位はコバルト、ニッケル、マンガンの電子状態が変化するため、混成電位になることも明確にした。この結果は、コバルトリン酸塩系化合物の性能向上に対する有益な指針となっている。</p> <p>第5章では、コバルトリン酸塩系化合物をリチウムイオン電池用正極として作動するかどうかを基礎的に検討している。コバルトリン酸塩系化合物にリチウムイオンは可逆に挿入脱離することを明確にし、その放電容量は 100 mAh/g であった。この値は一般的にリチウムイオン電池で用いられている正極よりも低いですが、作動電位が高く、また、レート特性にも優れることを示している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、ナトリウムイオン電池の正極材料として、種々のナトリウム含有遷移金属リン酸塩を合成し、その電極特性および反応機構について研究した成果をまとめたものであり、得られた結果は以下のとおりである。

1. コバルトリン酸塩系化合物である  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  を合成し、その電極特性を検討している。ナトリウム基準で 4 V 以上の領域でナトリウムイオンの挿入脱離反応が進行すること、および、そのサイクル特性およびレート特性が優れていることを示している。また、第一原理計算を用いて、ナトリウムイオン脱離時の構造変化を明確にすることにより、脱離が難しいナトリウムイオンサイトの存在を明らかにしている。

2. ニッケルリン酸塩系化合物である  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  を合成し、その電極特性を調べ、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  と比較している。コバルトからニッケルにすることにより、作動電位がより高くなること、および、充電時の結晶構造変化も明確にしている。さらに、コバルト、ニッケル、マンガンを固溶させたリン酸塩系化合物を合成し、その電極特性を調べている。また、充電過程における X 線吸収端微細構造を調べることにより、充放電時の電位決定反応について明確にしている。

3.  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  をリチウムイオン電池の正極材料としても用いることができることを示し、その正極特性を明らかにしている。

以上、本論文は、ナトリウムイオン電池の正極として遷移金属含有リン酸塩の電極特性およびその反応機構について明らかにし、ナトリウムイオン電池の性能向上に資する正極材料の設計指針を与えるもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。